

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
30 août 2001 (30.08.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 01/62804 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : C08F 8/30,  
C08C 19/22

LAURICHESSE, Christian [FR/FR]; 6, rue Alfred Her-  
bert, F-27300 Bernay (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR01/00451

(74) Mandataire : COLOMBIER, Christian; Atofina,  
Département Propriété Industrielle, Cours Michelet, La  
Défense 10, F-92091 Paris La Défense (FR).

(22) Date de dépôt international :  
15 février 2001 (15.02.2001)

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE,  
DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,  
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,  
NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
00/02247 23 février 2000 (23.02.2000) FR

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen  
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,  
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : ATO-  
FINA [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux  
(FR).

(72) Inventeurs; et

Publiée :

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : BERTIN,  
Denis [FR/FR]; Résidence la Bastide Madeleine, Appt. 26,  
126, avenue de la Libération, F-13380 Plan de Cuques  
(FR). GUERRET, Olivier [FR/FR]; 10, chemin du Tron-  
chil, F-69280 Sainte-Consoce (FR). DUMONT, Ludovic  
[FR/FR]; 3, rue des Martyrs, F-76500 Elbeuf (FR). LAS-  
COMBE, Jean-Pierre [FR/FR]; 16, avenue Laurent Bon-  
nevay, F-69350 La Mulatière (FR). BAUMERT, Martin  
[FR/FR]; 12, parc Maubuisson, F-27470 Serquigny (FR).

— avec rapport de recherche internationale  
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont  
reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: HEAT-REVERSIBLE POLYMERS WITH NITROXIDE FUNCTIONS

(54) Titre : POLYMERES THERMOREVERSIBLES A FONCTIONS NITROXYDE

(57) Abstract: The invention concerns a method for preparing resins branched or crosslinked by heat treatment with a polymer in the presence of a multinitroxide and optionally a free radical initiator, to obtain a resin exhibiting properties of heat reversibility. The initial polymer can be a rubber or a thermoplastic polymer. The resins obtained provide conditions for use similar to those of the initial polymers while exhibiting enhanced mechanical properties.

(57) Abrégé : L'invention concerne la préparation de résines branchées ou réticulées par traitement thermique d'un polymère en présence d'un multinitroxyde et le cas échéant d'un initiateur de radicaux libres, de façon à obtenir une résine présentant la propriété de thermoréversibilité. Le polymère de départ peut être un caoutchouc ou un polymère thermoplastique. Les résines obtenues offrent des conditions de mise en oeuvre similaires à celles des polymères de départ tout en présentant des propriétés mécaniques améliorées.

WO 01/62804 A1

**POLYMERES THERMOREVERSIBLES A FONCTIONS NITROXYDE**

=====

L'invention concerne la préparation de résines branchées ou réticulées de manière thermoréversible. Dans le cas du branchement ou de la réticulation classique des polymères, le branchement ou la réticulation est irréversible. Une fois le branchement ou la réticulation effectuée, il n'est pas possible de revenir à l'état initial. Le produit final a ainsi de bonnes propriétés mécaniques, mais la viscosité de celui-ci est très élevée. Cette forte viscosité limite les possibilités d'utilisation des résines branchées ou réticulées sauf pour certaines applications comme la câblerie automobile où la réticulation irréversible se fait lors de la fabrication des objets finis.

Des résines à propriétés mécaniques améliorées tout en restant fluides à chaud sont très recherchées dans de nombreuses applications. On peut citer comme exemples de polymères les hot-melts à base d' EVA (copolymère éthylène/acétate de vinyle) ou EDA (copolymère éthylène/monomère acrylique, l'expression "monomère acrylique" signifiant acrylate ou méthacrylate), les bitumes à base d' EVA, les copolymères étoilés à bloc styrène-butadiène, les copolymères styrène-butadiène-styrène (SBS), les copolymères styrène-isoprène-styrène (SIS), les polyéthylènes haute densité (PEHD) (notamment pour réaliser des tubes), les polyéthylènes basse densité (PEBD) ou les polyéthylènes basse densité linéaires (PEBDL) (notamment pour l'application emballage) lesquels peuvent servir à l'élaboration de films rétractables sous l'effet de la chaleur.

L'augmentation de la contrainte au seuil d'un ou deux Mpa par une réticulation est considéré par l'homme du métier comme étant une augmentation considérable des propriétés mécaniques d'une résine. L'homme du métier souhaite gagner des Mpa sur les propriétés mécaniques quitte même à perdre un peu de fluidité par rapport aux résines non réticulées non thermoréversibles. En effet, les résines trop fluides sortent parfois trop vite de l'extrudeuse, ce qui n'est pas toujours satisfaisant pour leur transformation, notamment en tube.

Les deux caractéristiques propriétés mécaniques d'une part et fluidité d'autre part sont, selon l'art antérieur, antinomiques du fait que les propriétés mécaniques sont favorisées par une plus grande longueur des chaînes macromoléculaires alors que la fluidité est, elle, favorisée par une plus faible longueur des chaînes. Suivant les applications visées, il est nécessaire de trouver le bon compromis entre propriétés mécaniques et fluidité en jouant sur le taux de réticulation.

L' invention rend le branchement ou la réticulation réversible, ce qui se traduit par les phénomènes suivants:

- à basse température (par exemple à température ambiante, ou à 20 °C), la résine a les propriétés d'un réseau branché ou réticulé, et donc de bonnes propriétés mécaniques,
  - à chaud, la résine recouvre une bonne fluidité par régénération au moins
- 5 partielle des chaînes initiales non branchées ou non réticulées, et est donc facile à transformer (fort indice de fluidité).

Ainsi, les résines produites selon l'invention ont des propriétés mécaniques améliorées à basse température tout en conservant une bonne fluidité à chaud, fluidité facilitant leur mise en œuvre (extrusion, injection et autre). Ces résines sont dites

10 thermoréversibles.

Les propriétés mécaniques à froid (c'est-à-dire à une température inférieure à la température de débranchement ou de déréticulation) des résines thermoréversibles obtenues grâce à l'invention présentent une bonne stabilité avec le temps. Le réseau de branchement ou de réticulation formé conformément à l'invention est stable dans le

15 temps de la même manière que les réseaux branchés ou réticulés non thermoréversibles.

Grâce à l'invention, des articles comme par exemple des tubes avec des propriétés mécaniques bien définies peuvent être fabriqués avec des cadences de production plus élevées en raison de la viscosité plus faible de la résine.

20 L'invention est notamment applicable aux adhésifs thermofusibles. Un adhésif thermofusible ou « hot-melt » est une formulation solide à température ordinaire mise en œuvre à l'état fondue(vers 180 °C env.) qui durcit par refroidissement et qui présente des propriétés adhésives. On trouvera une description générale des adhésifs thermofusibles dans EP 0600767 page 2 lignes 5 à 23.

25 Les adhésifs thermofusibles n'offrent que des tenues en température sous charge limitées le plus souvent à 60-70 °C, ce que leur interdit certaines applications dans les domaines tels que : automobile, bâtiment, emballage, textile, placage de bois et reliure haut de gamme.

La présente invention procure une augmentation de la tenue thermique d'une

30 formulation industrielle d'un adhésif thermofusible. L'adhésif thermofusible selon l'invention trouve des applications dans le domaine du bâtiment, de l'automobile, de l'emballage, de la reliure, du bois.

Le US 5506296 enseigne l'augmentation de la tenue thermique d'adhésifs thermofusibles par l'utilisation de composants réticulables à l'humidité. Ce document

35 décrit une composition adhésive thermofusible à base d'un copolymère EVA et de polyisocyanate, le copolymère EVA étant un copolymère d'indice de fluidité à 190°C compris entre 100 et 1000 et comprenant, par rapport au poids dudit copolymère : 1) 60 à 90 % d'éthylène, 2) 10 à 40 % d'acétate de vinyle, 3) 5 à 20 méq OH d'un

termonomère éthylénique insaturé portant au moins une fonction hydroxyle primaire par mole, ladite composition ne contenant substantiellement pas de fonction hydroxyle libre. Ces compositions présentent une tenue thermique améliorée.

La demande de brevet français déposée sous le n° 00.02247 décrit l'utilisation de  
5 mélanges multinitroxydes/peroxydes pour réticuler des polymères de façon thermoréversible.

Le EP 348200 enseigne la synthèse de copolymères de l'éthylène avec des branchement aliphatique ayant moins de 10 unité pour 1000 atomes de carbone. L'utilisation de ces polymères donne des hot-melts ayant une meilleur cohésion.

10 Le JP 63268782 décrit des structures branchées qui augmentent la tenue thermique des adhésifs.

La présente invention permet la réalisation d' adhésifs thermofusibles "monocomposants" (ce qui signifie que l'adhésif peut être mis en œuvre sans durcisseur, contrairement aux colles époxy), qui offrent une facilité de mise en œuvre  
15 identique aux produits du marché avec en plus une température de fluage sous charge nettement améliorée (test SAFT).

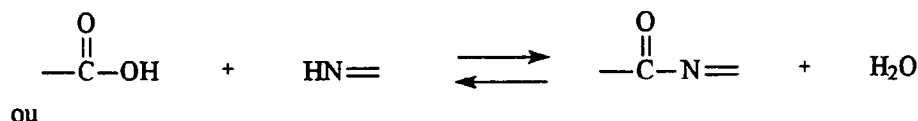
Par rapport aux compositions de type polyuréthannes (cas du US 5506296 par exemple), l'invention offre l'avantage de ne pas nécessiter l'usage d'isocyanates (qui peuvent entraîner des problèmes de toxicité), et ne pose pas de problème de durée de  
20 vie en pot ("pot life" en anglais).

Les polymères modifiés par des multinitroxydes peuvent être aussi utilisé dans les formulations de bitumes, lesquels doivent présenter une faible viscosité à chaud (pour faciliter leur mise en œuvre) et une dureté suffisamment haute à froid (pour pouvoir résister aux masses qu'il doit pouvoir supporter). La présente invention procure  
25 également une augmentation de la dureté des polymères.

L'invention fait intervenir le traitement thermique d'un polymère en présence d'un multinitroxyde (molécule organique porteuse d'au moins deux groupements nitroxyde libres, c'est-à-dire au moins deux groupements  $\text{O}-\text{N}=\text{}$ ) et de préférence d'un initiateur de radicaux libres, de façon à obtenir une résine présentant la propriété de  
30 thermoréversibilité. Le polymère de départ peut être un caoutchouc ou un polymère thermoplastique. Dans le cadre de la présente invention, on appelle un caoutchouc un polymère dont le module en traction tel que mesuré par la norme ISO 178 est inférieur à  $1.10^7$  Pa. Dans le cadre de la présente invention, on appelle un polymère thermoplastique un polymère dont le module en traction tel que mesuré par la norme  
35 ISO 178 est supérieur à  $1.10^7$  Pa. Pour le cas où un caoutchouc est utilisé, la résine obtenue après traitement thermique continue généralement de présenter un module en traction inférieur à  $1.10^7$  Pa. Bien entendu, si le polymère avant traitement thermique est un polymère thermoplastique et présente de ce fait un module en traction supérieur

à  $1.10^7$  Pa, il présente également un module en traction supérieur à  $1.10^7$  Pa après le traitement thermique. Dans le cas de polymères ayant subi un traitement pour le brancher ou réticuler de façon thermoréversible, ces modules sont bien entendu mesurés sur la résine à l'état branché ou réticulé.

- 5 Les réticulations thermoréversibles selon l'art antérieur font état d'une réaction chimique entre des fonctions acides (apportées par des anhydrides comme l'anhydride maléique : monomère greffé sur des polyoléfines par voie radicalaire) et des fonctions alcools pour former une fonction ester qui est thermoréversible. Ainsi, le JP 11106578 décrit la modification d'une polyoléfine par un anhydride d'acide et sa mise en
- 10 présence d'alcools tels que le 2,5 hexanediol. Le EP 870793 décrit un mélange d'un premier polymère possédant au moins deux fonctions acide et d'un second polymère possédant au moins deux fonctions amine de façon à former des groupements amides. L'article publié dans la revue japonaise "chemical daily", N° 19119, page frontale, Mars 1999, dont l'auteur est le Dr Hoshino relate la mise au point de résines réticulées
- 15 de manière thermoréversible par voie chimique par la société MITSUBISHI CHEMICAL, les « TRC POLYMER ». Ces polymères forment une liaison covalente stable à basse température et dissociable à haute température (plus de  $150^\circ\text{C}$ ). L'art antérieur traitant de polymères thermoréversibles fait toujours intervenir des fonctions amides ou ester dans la résine thermoréversible. La thermoréversibilité selon
- 20 l'art antérieur est toujours fondé sur l'équilibre de l'une des réactions suivantes:



, la résine réticulant donc toujours dans ce cas par la formation de fonctions amides ou ester, et d'eau.

- 25 Le greffage d'un nitroxyde monofonctionnel sur une chaîne de polymère menant à un enchaînement  $\equiv\text{C}-\text{O}-\text{N}=\text{}$  est enseigné par US 4581429. Le EP 903354 enseigne la préparation en solvant d'un caoutchouc porteur de radical libre stable pouvant être bifonctionnel. La demande de brevet WO0055211 enseigne la préparation d'un

caoutchouc porteur de radical libre stable pouvant être bifonctionnel en extrudeuse. Ces documents ne décrivent pas de résine thermoréversible.

Des procédés de polymérisation radicalaire en présence de multialcoxyamines (et non de multinitroxydes) libérant des mononitroxydes pour la préparation de polymères étoilés sont décrits dans US 5627248 et US 5498679. Dans ces documents, l'initiateur multifonctionnel se coupe en plusieurs morceaux en début de réaction, de sorte qu'en réalité, ce sont des nitroxydes monofonctionnels qui entrent en jeu dans la suite de la réaction.

Dans Chengming Li et col, Macromolecules 1999, 32, 7012-7014, la polymérisation du styrène en présence d'un mononitroxyde portant un groupement vinyle est décrite. De la sorte, le nitroxyde est copolymérisé avec le styrène. Dans ce procédé, le comonomère nitroxyde est en concentration très faible aboutissant à une ou deux molécules par chaîne dans le polymère final. De plus, l'initiateur dans le milieu de polymérisation n'a qu'un rôle d'initiateur de la polymérisation et pas de greffage de  $\cdot\text{O}-\text{N}=\text{}$  sur une chaîne hydrocarbonée. En effet, l'initiateur de radicaux libres est mis dans un milieu riche en monomère, et compte tenu de ce que la réaction d'un initiateur avec le monomère pour engendrer la polymérisation est beaucoup plus rapide que la réaction d'arrachement d'un proton sur un carbone, l'initiateur ne peut en aucun cas arracher des protons dans un milieu si riche en monomère. Les fonctions nitroxydes peuvent de temps en temps se fixer au cours de la polymérisation sur des bouts de chaîne de polymère en croissance mais ne peuvent pas se greffer sur des carbones situés à l'intérieur des chaînes de polymère. Ainsi, dans ce document, les atomes d'oxygène des fonctions nitroxydes, s'ils sont liés à des atomes de carbones de la chaîne de polymère, ne peuvent être liés qu'à des atomes de carbone situés en bout de chaîne. Dans ce document, le polystyrène final est ainsi partiellement branché mais n'est pas réticulé. Ce polymère peut être considéré comme une chaîne linéaire. Un chauffage à une température à laquelle les liaisons C-O se coupent a très peu d'influence sur l'indice de polymolécularité et donc par conséquent sur l'évolution de la masse moléculaire moyenne en nombre. De plus, le procédé de ce document n'est pratiquement applicable qu'au styrène puisque le nitroxyde comonomère n'est pas stable dans les conditions de polymérisation d'autres monomères tels que l'éthylène ou alors inhibe pratiquement totalement la polymérisation d'autres monomères tels que les acrylates ou méthacrylates.

La demande de brevet WO0063260 décrit la dégradation peroxydique de compositions à base de polypropylène en présence de nitroxyde. Un nitroxyde bifonctionnel est cité dans la partie descriptive de cette demande.

L'invention propose une solution simple et économique de fabrication de résines à propriétés mécaniques améliorées et fluides à chaud par traitement de résines

commerciales usuelles en présence d'un multinitroxyde et, de préférence, d'un initiateur de radicaux libres. Ce procédé de synthèse est simple puisqu'il n'est pas nécessaire de modifier et/ou de synthétiser de nouvelles résines pour apporter les groupements fonctionnels adéquats. Notamment, l'invention permet la réalisation de

5 résines thermoréversibles sans qu'il ne soit nécessaire que des fonctions amides ou ester se forment en son sein.

Le procédé de transformation de la résine finale est identique à celui du polymère initial dans la mesure où la température de mise en œuvre est suffisamment élevée pour produire un débranchement ou une dérélictation suffisante.

10 Le procédé selon l'invention fait intervenir une étape comprenant un traitement thermique d'un polymère de façon à arracher des protons de la chaîne du polymère, et en présence d'un multinitroxyde. Si le polymère s'y prête, le simple chauffage du polymère en présence du multinitroxyde peut suffire; c'est en particulier le cas des polymères d'oléfine comme les polymères de l'éthylène. Cependant, dans tous les cas,

15 on préfère en plus la présence d'un initiateur de radicaux libres favorisant l'arrachement des protons de la chaîne de polymère.

L'invention fait intervenir le multinitroxyde et le cas échéant l'initiateur de radicaux libres pour former l'enchaînement



par arrachement de l'atome d'hydrogène qui était initialement lié sur l'atome X dudit enchaînement. L'atome X fait partie d'une chaîne de polymère. Généralement, X est un atome de carbone mais peut également être un atome de soufre ou de phosphore.

25 De préférence, X est un atome de carbone. Ainsi, les atomes contribuant à la formation des liaisons thermoréversibles et faisant partie des chaînes principales du polymère, peuvent être des atomes de carbone ou de soufre ou de phosphore.

La caractéristique de l'enchaînement (1) est que la liaison covalente X-O est réversible par voie thermique pour reformer deux espèces radicalaires  $\equiv \text{X}^\bullet$  d'une part et  $^\bullet \text{O}-\text{N}=\equiv$

30 d'autre part. La réaction menant à la structure de formule (1) peut se faire en extrudeuse lors d'une extrusion, opération usuelle de mise en œuvre des polymères, et donc avec des temps de réaction compris entre 30 secondes et 10 min. Cette réaction peut également être menée en réacteur avec des temps de réaction aussi courts ou plus longs. Dans le cadre de la présente invention, le recours à une cuisson dans un

35 four comme dans le cas des « TRC POLYMER » n'est pas nécessaire.

Les résines obtenues par le procédé selon l'invention offrent des conditions de mise en œuvre (c'est-à-dire transformation comme l'injection) similaires à celles des polymères initiaux (avant le greffage pour former les liaisons de type (1)) tout en améliorant les

propriétés mécaniques comme la contrainte au seuil (traction), et généralement la résistance à la déchirure et la tenue au choc.

Dans le cadre de la présente demande, le terme polymère a son sens le plus général, c'est-à-dire qu'il recouvre les notions de copolymère, interpolymère, terpolymère, mélange de polymère, composition comprenant au moins un polymère. Le polymère subissant le traitement thermique a généralement une masse moléculaire moyenne en nombre ( $M_n$ ) allant de 1000 g/mole à 500 000 g/mole et préférentiellement allant de 5000 à 300 000 g/mole. Les valeurs qui viennent d'être données caractérisent le polymère avant le traitement thermique et caractérisent également la résine obtenue après le traitement thermique mais en état de débranchement ou de dérélictation, c'est-à-dire à une température à laquelle les liaisons X-O se sont dissociées.

Le procédé selon l'invention est applicable à tous les polymères sensibles aux radicaux: ceux-ci peuvent être définis par des chaînes macromoléculaires possédant au moins un atome labile, cet atome étant de préférence un atome d'hydrogène, lequel est lié à un atome X, celui-ci étant généralement un atome de carbone, mais peut également être un atome de soufre ou de phosphore. De préférence, on utilise des polymères pour lesquels l'arrachement d'hydrogène est suivi d'une réticulation. Comme polymère sensible aux radicaux, on peut citer les polyoléfiniques telles que les polymères de l'éthylène (présentant de préférence au moins 5 % en poids d'éthylène) comme le polyéthylène, les copolymères à base de monomères oléfiniques notamment l'éthylène comme les VLDPE, LLDPE, EPR, EPDM, copolymères éthylène-acétate de vinyle (dits EVA), les EVOH, les copolymères éthylène-acrylate de butyle, les copolymères éthylène-acrylate de méthyle, les copolymères éthylène-acrylate de 2-éthylhexyle, les terpolymères tels que ceux du type éthylène-acrylate-anhydride maléique ou éthylène-acrylate-méthacrylate de glycidyle (les LOTADER<sup>®</sup> par exemple), les poly(méth)acrylates, le polychlorure de vinyle (PVC), les polyvinyliques et tous les copolymères dérivés tels que des copolymères à blocs, greffés comprenant au moins une chaîne macromoléculaire généralement hydrocarbonée décrite précédemment. On peut également citer comme polymères les copolymères butadiène/isoprène, les copolymères SIS (styrène-isoprène-styrène), les SEBS, SBS, SB, les polyesters et les polyamides.

A titre d'exemple, on peut utiliser comme polymère, les polymères des monomères vinyliques, vinylidéniques, diéniques, oléfiniques et allyliques.

Par monomères vinyliques, on entend les (méth)acrylates, les monomères vinyliques aromatiques, les esters vinyliques, le (méth)acrylonitrile, le (méth)acrylamide et les mono- et di-(alkyl à 1 à 18 atomes de carbone)-(méth)acrylamides, et les monoesters et diesters de l'anhydride maléique et de l'acide maléique.



Les (méth)acrylates sont en particulier ceux des formules respectivement :



dans lesquelles  $\text{R}^\circ$  est choisi parmi les radicaux alkyle comprenant de 1 à 18 atomes de carbone, linéaires ou ramifiés, primaires, secondaires ou tertiaires, cycloalkyle  
 5 comprenant de 5 à 18 atomes de carbone, (alcoxy à 1 à 18 atomes de carbone)-alkyle à 1 à 18 atomes de carbone, (alkylthio à 1 à 18 atomes de carbone)-alkyle à 1 à 18 atomes de carbone, aryle et arylalkyle, ces radicaux étant éventuellement substitués par au moins un atome d'halogène (tel que le fluor) et/ou au moins un groupe hydroxyle après protection de ce groupe hydroxyle, les groupes alkyle ci-dessus étant  
 10 linéaires ou ramifiés ; et les (méth)acrylates de glycidyle, de norbornyle, d'isobornyle. Comme exemples de méthacrylates utiles, on peut citer les méthacrylates de méthyle, d'éthyle, de 2,2,2-trifluoroéthyle, de n-propyle, d'isopropyle, de n-butyle, de sec.-butyle, de tert.-butyle, de n-amyle, d'i-amyle, de n-hexyle, de 2-éthylhexyle, de cyclohexyle, d'octyle, d'i-octyle, de nonyle, de décyle, de lauryle, de stéaryle, de  
 15 phényle, de benzyle, de  $\beta$ -hydroxy-éthyle, d'isobornyle, d'hydroxypropyle, d'hydroxybutyle.

Comme exemples d'acrylates de la formule ci-dessus, on peut citer les acrylates de méthyle, d'éthyle, de n-propyle, d'isopropyle, de n-butyle, de sec.-butyle, de tert.-butyle d'hexyle, de 2-éthylhexyle, d'isooctyle, de 3,3,5-triméthylhexyle, de nonyle,  
 20 d'isodécyle, de lauryle, d'octadécyle, de cyclohexyle, de phényle, de méthoxyméthyle, de méthoxyéthyle, d'éthoxyméthyle, d'éthoxyéthyle.

Comme esters vinyliques, on peut citer l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le chlorure de vinyle et le fluorure de vinyle.

Comme monomère vinyldénique, on peut citer le fluorure de vinyldène.

25 Par monomère diénique, on entend un diène choisi parmi les diènes linéaires ou cycliques, conjugués ou non-conjugués comme par exemple le butadiène, le 2,3-diméthyl-butadiène, l'isoprène, le 1,3-pentadiène, le 1,4-pentadiène, le 1,4-hexadiène, le 1,5-hexadiène, le 1,9-décadiène, le 5-méthylène-2-norbornène, le 5-vinyl-2-norbornène, les 2-alkyl-2,5-norbornadiènes, le 5-éthylène-2-norbornène, le 5-(2-  
 30 propényle)-2-norbornène, le 5-(5-héxényle)-2-norbornène, le 1,5-cyclooctadiène, le bicyclo[2,2,2]octa-2,5-diène, le cyclopentadiène, le 4,7,8,9-tétrahydroindène et l'isopropylidène tétrahydroindène.

Comme monomère oléfiniques, on peut citer l'éthylène, le butène, l'hexène et le 1-octène. Les monomères oléfiniques fluorés peuvent également être cités. On peut

encore citer comme monomère à l'origine du polymère les éthers vinyliques, les cétones, les aldéhydes, les cétones.

On peut également utiliser comme polymère l'un des copolymères à bloc suivants:

- polystyrène-b-polyméthacrylate de méthyle,
- 5 polystyrène-b-polyacrylamide,  
polystyrène-b-polyméthacrylamide,  
polyméthacrylate de méthyle-b-polyacrylate d'éthyle,  
polystyrène-b-polyacrylate de butyle,  
polybutadiène-b-polyméthacrylate de méthyle,
- 10 polyisoprène-b-polystyrène-co-acrylonitrile,  
polybutadiène-b-polystyrène-co-acrylonitrile,  
polystyrène-co-acrylate de butyle-b-polyméthacrylate de méthyle,  
polystyrène-b-polyacétate de vinyle,  
polystyrène-b-polyacrylate de 2-hexyléthyle,
- 15 polystyrène-b-polyméthacrylate de méthyle-co-acrylate d'hydroxyéthyle,  
polystyrène-b-polybutadiène-b-polyméthacrylate de méthyle,  
polybutadiène-b-polystyrène-b-polyméthacrylate de méthyle,  
polystyrène-b-polyacrylate de butyle-b-polystyrène,  
polystyrène-b-polybutadiène-b-polystyrène,
- 20 polystyrène-b-polyisoprène-b-polystyrène,  
polyacrylate de perfluorooctyle-b-polyméthacrylate de méthyle,  
polyacrylate de perfluorooctyle-b-polystyrène,  
polyacrylate de perfluorooctyle-b-polyméthacrylate de stéaryle,  
polyacrylate de n-octyle-b-polyméthacrylate de méthyle.
- 25 Dans le cadre de la présente invention, le polymère contient de préférence au moins 5 % en poids d'au moins l'un des monomères suivants: éthylène, butadiène, isoprène, butène, 1-octène.
- L'initiateur de radicaux libres est capable d'arracher des atomes d'hydrogène des polymères utilisées. Pour pouvoir arracher des protons de la chaîne de polymère, le
- 30 milieu réactionnel doit le permettre et doit donc être en concentration suffisamment faible de monomère pour que l'initiateur puisse jouer son rôle vis-à-vis des chaînes de polymère. En effet, en présence de monomère, l'initiateur amorce préférentiellement la polymérisation du monomère. Il est donc consommé par la réaction avec le monomère et ne peut donc pas arracher les protons. C'est pourquoi la réaction lors du traitement
- 35 thermique est de préférence réalisée en l'absence de monomère, ou en présence d'une faible proportion de monomère résiduel, c'est-à-dire moins de 200 ppm de monomère résiduel. En tous cas, le monomère doit être en concentration suffisamment faible pour ne pas empêcher l'arrachement de protons de la chaîne de polymère. C'est en ce

sens que l'on peut dire que le traitement thermique est de préférence réalisé en l'absence de réactions de polymérisation.

Les quantités de multinitroxyde et le cas échéant d'initiateur à engager peuvent varier selon la fonctionnalité du multinitroxyde et la fonctionnalité de l'initiateur. Ils doivent

- 5 être engagés dans le traitement thermique en quantité suffisante de façon à ce que la résine finale soit bien thermoréversible.

Le multinitroxyde et le cas échéant l'initiateur de radicaux libres sont généralement présents chacun à raison de 10 ppm en poids à 20 % en poids et de préférence de 100 ppm à 5 % en poids du poids de polymère initial à modifier.

- 10 Si l'on représente par :

- $f_A$  la fonctionnalité de l'initiateur de radicaux libres, c'est à dire le nombre de moles de radicaux libres que chaque mole d'initiateur génère,
- $n_A$  le nombre de moles d'initiateur de radicaux libres,
- $f_{SFR}$  la fonctionnalité du nitroxyde, c'est-à-dire le nombre de groupements  $\cdot O-N=$

- 15 que comprend le nitroxyde,

- $n_{SFR}$  le nombre de mole de nitroxyde,

on utilise généralement le nitroxyde et l'initiateur de radicaux libres en quantité telle que  $(f_A \cdot n_A / f_{SFR} \cdot n_{SFR})$  soit compris entre 0,001 et 30, de préférence entre 0,01 et 10 et de manière encore préférée entre 0,1 et 5.

- 20 Cette étape de traitement thermique peut être réalisée dans des appareils à forts cisaillement tels que les outils classiques de transformation des matières plastiques comme les extrudeuses monovis, bivirus et/ou contrarotatives, les co-malaxeurs (BUSS® par exemple), les mélangeurs internes. Ceci permet l'utilisation d'un grand nombre de polymères : résines thermoplastiques, caoutchouc, résines à structure
- 25 complexe telles que des copolymères séquencés et/ou des copolymères greffés. En raison du fort cisaillement que permettent les appareils qui viennent d'être cités, il n'est pas nécessaire, pour réaliser l'étape de traitement thermique, d'ajouter un solvant, ce qui procure l'avantage de ne pas avoir à éliminer ce dernier par la suite.

- Généralement, le traitement thermique peut être réalisé à une température allant de 50
- 30 à 250 °C.

Si le traitement thermique est réalisé en l'absence de solvant ou en présence de peu de solvant (moins de 10 % en poids par rapport au polymère à traiter) le traitement thermique peut être réalisé sur le polymère en fusion à la température que l'on choisirait pour simplement le transformer. Habituellement, les polymères de l'éthylène

35 se transforment entre 120 et 220 °C, et plus généralement entre 180 et 220 °C. Certains copolymères de l'éthylène comme les EVA et EDA se transforment entre 120 et 200 °C.

Généralement, si l'on procède dans ces conditions (pas ou moins de 10 % en poids de solvant, fusion du polymère), on peut réaliser le traitement thermique entre 180 et 250 °C, intervalle de température dans lequel les polymères thermoplastiques visés par la présente invention sont généralement fondus.

- 5 Bien entendu, pour réaliser ce traitement thermique, la présence d'un solvant n'est pas exclue. On choisit alors un solvant du polymère à traiter. La réaction chimique du traitement thermique peut être réalisée dans tout réacteur chimique adapté. Dans ces conditions, et à la réserve que le milieu réactionnel soit suffisamment liquide, on peut généralement opérer le traitement thermique de 50 à 150 °C.
- 10 L'initiateur de radicaux libres peut être choisi parmi les peroxydes et hydroperoxydes organiques et les azoïques. De préférence, l'initiateur de radicaux libres peut être choisi parmi les peresters, les peroxydes d'alkyles, les peroxydes d'acyles, les percarbonates et les peracétals. L'initiateur de radicaux libres doit être choisi préférentiellement de façon à ce qu'il puisse améliorer l'arrachement d'atomes d'hydrogène sur les polymères
- 15 de bases. A titre d'exemple, l'initiateur de radicaux libres peut être choisi dans la liste suivante :
- . le peroxyde de benzoyle ;
  - . le peroxyde de lauroyle ;
  - . le peroxyde de décanoyle ;

20 . le peroxyde de 3,5,5-triméthylhexanoyle ;

  - . le peroxyde d'acétyle et de cyclohexyl sulfonyl ;
  - . le peroxybenzoate de tert.-butyle ;
  - . le peroxyacétate de tert.-butyle ;
  - . le peroxy-3,5,5-triméthylhexanoate de tert.-butyle ;

25 . le peroxy-3,5,5-triméthylhexanoate de tert.-amyle ;

  - . le 2,5-diméthyl-2,5-di(benzoylperoxy)hexane ;
  - . le OO-tert.-butyl-O-isopropyl-monoperoxy carbonate ;
  - . le OO-tert.-butyl-O-(2-éthylhexyl)monoperoxy carbonate ;

30 . le OO-tert.-amyl-O-(2-éthylhexyl)monoperoxy carbonate ;

  - . le peroxyisobutyrate de tert.-butyle ;
  - . le peroxy-2-éthylhexanoate de tert.-butyle ;
  - . le peroxy-2-éthylhexanoate de tert.-amyle ;

35 . le 2,5-diméthyl-2,5-di(2-éthylhexanoylperoxy)hexane ;

  - . le peroxyphthalate de tert.-butyle ;
  - . le peroxyphthalate de tert.-amyle ;
  - . le peroxytéradécanoate de tert.-butyle ;

- . le peroxyisononanoate de tert.-butyle ;
- . le peroxyneodécanoate de tert.-amyle ;
- . le peroxyneodécanoate d' $\alpha$ -cumyle ;
- . le 3-hydroxy-1,1-diméthylbutyl-peroxyneodécanoate ;
- 5 . le peroxy maléate de tert.-butyle ;
- . le 3,3-di(tert.-butylperoxy)butyrate d'éthyle ;
- . le 3,3-di(tert.-amylperoxy)butyrate d'éthyle ;
- . le 4,4-di(tert.-butylperoxy)valérate de n-butyle ;
- . le 2,2-di(tert.-butylperoxy)butane ;
- 10 . le 1,1-di(tert.-butylperoxy)cyclohexane ;
- . le 1,1-di(tert.-butylperoxy)cyclohexane ;
- . le 1,1-di(tert.-butylperoxy)3,3,5-triméthylcyclohexane ;
- . le 1,1-di(tert.-amylperoxy)cyclohexane ;
- . le 2,2-bis-(4,4-ditert.-butyl peroxy cyclohexyl) propane) ;
- 15 . le 2,5-diméthyl-2,5-di(tert.-butylperoxy)hexyne-(3);
- . le peroxyde de di-tert.-butyle ;
- . le peroxyde de di-tert.-amyle ;
- . le peroxyde de tert.-butyle et de cumyle ;
- . le 1,3-di(tert.-butylperoxy-isopropyl)-benzène ;
- 20 . le 2,5-diméthyl-2,5-di(tert.-butylperoxy)hexane ;
- . le 1,1,4,4,7,7-hexaméthylcyclo-4,7-diperoxy-nonane ;
- . le 3,3,6,6,9,9-hexaméthylcyclo-1,2,4,5-tétraoxa-nonane ;
- . l'hydroperoxyde de tert.-butyle ;
- . l'hydroperoxyde de tert.-amyle ;
- 25 . l'hydroperoxyde de cumyle ;
- . le 2,5 diméthyl-2,5-di(hydroperoxy)hexane ;
- . le mono hydroperoxyde de diisopropylbenzène ;
- . l'hydroperoxyde de paramenthane ;
- . le peroxydicarbonate de di-(2-éthylhexyle) ;
- 30 . le peroxydicarbonate de dicyclohexyle ;
- . le 2,2'-azo-di(2-acétoxypropane) ;
- . le 2,2'-azobis(isobutyronitrile) ;
- . le 2,2'-azobis(2,4-diméthylvaléronitrile) ;
- . le 2,2'-azobis(cyclohexanenitrile) ;
- 35 . le 2,2'-azobis-(2-méthylbutyronitrile) ,
- . le 2,2'-azobis(2,4-diméthyl-4-méthoxyvaléronitrile);
- . le 3-phényl-3-tert.-butyl-peroxyphthalide;
- . le 3,6,9-Triéthyl-3,3,9-triméthyl-1,4,7-triperoxonane ;

le 1,4-Di-(2-TertioButylPeroxyIsopropyl) Benzene,  
le peroxyde de dicumyle, le peroxyde de ditertiobutyle et le 2,5 dimethyl-2,-di  
(tertbutyl peroxy)hexane étant particulièrement adaptés.

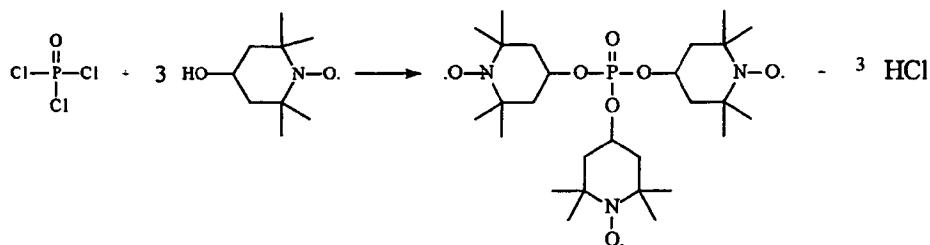
L'initiateur de radicaux libres est choisi en fonction de la température choisie pour le  
5 traitement thermique. On préfère que l'initiateur de radicaux libre présente une durée  
de demi-vie allant de 1 seconde à 5 min à la température du traitement thermique.

L'usage du préfixe "multi" dans "multinitroxyde", implique que ce dernier comprend  
au moins deux fonctions nitroxyde.

Le multinitroxyde peut avoir une fonctionnalité allant de 2 à 50. Le multinitroxyde a  
10 de préférence une fonctionnalité au moins égale à 3. Le multinitroxyde a de manière  
encore préférée une fonctionnalité au moins égale à 4. Le multinitroxyde a de  
préférence une fonctionnalité au plus égale à 15.

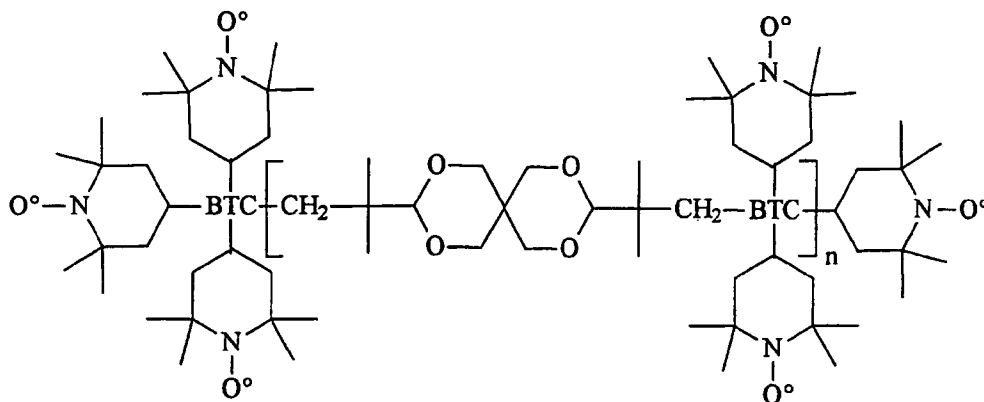
Comme multinitroxyde ayant une fonctionnalité de 2, on peut citer le bis (2,2,6,6-  
tétraméthyl-4-pipéridinyl-oxy) sébaçate. Les multinitroxydes dont la fonctionnalité est  
15 supérieure à 4 sont préférées. Le chimmassorb 944 oxydé est un multinitroxyde  
particulièrement adapté à l'invention.

Un multinitroxyde trifonctionnel peut par exemple être élaboré par condensation de  
trois molécules de 4-hydroxy-2,2,6,6-tetraméthylpyperidinoxyl sur un trichlorure  
d'acide (cf. Toda & al., ACS symposium series 280; Klemchuck ed.; Am. Chem. Soc.,  
20 Washington 1985), selon le processus réactionnel suivant

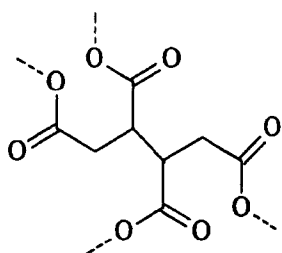


Un multinitroxyde peut être réalisé par oxydation d'une HALS (de "Hindered Amine  
Light Stabilizer" en anglais, c'est-à-dire "amine encombrée stabilisant à la lumière" en  
français) possédant plusieurs fonctions amine.

25 On peut utiliser comme multinitroxyde, celui représenté par la formule suivante:



dans laquelle BTC est :



n étant en moyenne égal à 1,5.

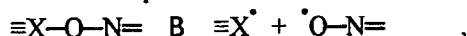
- 5 De préférence, le multinitroxyde présente une masse moléculaire moyenne en nombre inférieure à 5000 g/mole.

- On peut utiliser comme multinitroxyde ceux décrits dans la demande de brevet WO0040550. Le multinitroxyde peut ne pas être un monomère et peut ne pas comprendre de double liaison carbone-carbone. Dans ces conditions, le multinitroxyde n'est généralement relié au polymère initial que par l'intermédiaire d' enchaînements  $\equiv X-O-N\equiv$ , X faisant partie du polymère. Généralement, le multinitroxyde n'est pas formé in situ au cours de la polymérisation du polymère. Le multinitroxyde forme un cœur dont la structure peut ne pas comprendre de chaîne polymérisée de même nature que celles contenues dans le polymère. Le cœur est l'ensemble des atomes formant initialement le multinitroxyde et dont la structure et la masse n'évolue généralement pas au cours du traitement thermique. Le cœur peut donc ne pas comprendre de motif (ou unité) polymérisée du styrène. Les fonctions nitroxyde du multinitroxyde initial délimitent des cœurs de branchement ou de réticulation, lesdits cœurs présentant le même nombre de fonctions nitroxydes que le multinitroxyde initial lorsque la résine est à l'état débranché ou déréliculé.

Les polymères modifiés, peuvent ensuite être mis en œuvre sur les mêmes outils de transformation que ceux utilisés pour le traitement thermique en présence du

multinitroxyde et de l'initiateur de radicaux libres, ou sur des outils de transformation comme des presses à injecter, des machines d'extrusion tube, d'extrusion soufflage, pour aboutir aux articles finis.

Généralement, la température de débranchement ou déréliction, c'est-à-dire la température à partir de laquelle les liaisons X-O caractéristiques du branchement ou du réseau de réticulation commencent à se scinder de façon significative pour former X<sup>•</sup> d'une part et <sup>•</sup>O-N= d'autre part, est généralement supérieure à 50°C. Quand on modifie la température au dessus de 50 °C, on joue sur l'équilibre de la réaction



- Cet équilibre se déplace vers la droite quand on augmente la température. Habituellement, dans les résine non thermoréversible de l'art antérieur, lorsqu'une espèce du type  $\equiv\text{X}^{\bullet}$  se forme sur une chaîne de polymère, celle-ci n'est pas stable et disparaît immédiatement. Dans le cas des résines thermoréversibles de la présente invention, les fonctions  $\text{O}-\text{N}=\text{B}$  réagissent avec les fonctions  $\equiv\text{X}^{\bullet}$  avant que celles-ci ne disparaissent pour reformer le groupement  $\equiv\text{X}-\text{O}-\text{N}=\text{B}$ , ce dernier pouvant encore se rescinder dans les deux espèces radicalaires  $\text{O}-\text{N}=\text{B}$  et  $\equiv\text{X}^{\bullet}$ . Ce mécanisme permet l'existence en moyenne d'une forte concentration en radicaux  $\text{O}-\text{N}=\text{B}$  et  $\equiv\text{X}^{\bullet}$  dans la résine à l'état débranché ou dérélicté. La plus ou moins grande aptitude de la résine à se débrancher ou dérélicté peut varier en fonction de la nature du multinitroxyde et du polymère initial. Notamment, pour un polymère donné, si les atomes d'azote des groupements nitroxyde  $\text{O}-\text{N}=\text{B}$  font partie d'un cycle dans lequel les autres atomes sont des atomes de carbone, la température de débranchement ou déréliction est généralement supérieure si le cycle comprend 5 atomes par rapport à la situation pour laquelle le cycle aurait 6 atomes.
- L'invention permet l'obtention de résines faiblement branchées ou fortement branchées voire réticulées, sachant que le terme "réticulé" est assimilable à un état extrêmement branché. Un polymère est d'autant plus branché qu'il est difficilement soluble dans les solvants (par comparaison avec un polymère de même nature) par exemple dans le trichlorobenzène. Un polymère est d'autant plus réticulé que son module ou sa dureté est élevé (par comparaison avec un polymère de même nature). Un polymère totalement réticulé est insoluble dans n'importe quel solvant. Ainsi, on peut moduler le degré de branchement ou de réticulation de la résine finale en jouant sur les paramètres du procédé selon l'invention. Notamment, on peut augmenter le branchement ou la réticulation en:

- augmentant la température du traitement thermique,
- augmentant la quantité de multinitroxyde et d'initiateur de radicaux libres,
- augmentant la fonctionnalité du multinitroxyde,
- choisissant un initiateur de radicaux libres au pouvoir d'arrachement de



proton plus élevé.

L'invention permet notamment l'obtention de résines réticulées à froid présentant en moyenne à l'état réticulé 0,1 à 5 points de réticulation par chaîne de polymère. Bien entendu, le taux de réticulation dépend des nitroxydes utilisés et de leur quantité relative par rapport au polymère initial. Pour ce faire, le multinitroxyde et l'initiateur de radicaux libre sont engagés en quantité suffisante lors du traitement thermique pour que la résine présente en moyenne 0,1 à 5 points de réticulation thermoréversibles par chaîne de polymère.

Le traitement thermique selon l'invention mène au greffage des fonctions nitroxydes du multinitroxyde sur des atomes X du polymère utilisé et que l'on veut rendre thermoréversible, X gardant la signification déjà donnée, de façon à former des enchaînements  $\equiv X-O-N=$ . Généralement, les atomes X concernés sont fixés au moins partiellement aléatoirement à l'intérieur de la chaîne principale, puisque les bouts de chaîne sont généralement moins réactifs lors dudit traitement. Notamment, les initiateurs de radicaux libres arrachent généralement préférentiellement les atomes labiles situés sur des atomes X à l'intérieur des chaînes (par exemple les protons d'enchaînements  $-CH_2-$ ) par rapport aux atomes labiles situés sur des atomes X en bout de chaîne (par exemple les protons d'enchaînements  $-CH_3$ ). Le procédé selon l'invention peut aboutir au greffage de fonctions nitroxydes en bouts de chaîne, mais alors, des fonctions nitroxyde sont nécessairement également greffées à d'autres endroits comme à l'intérieur des chaînes de polymère. De la sorte, on peut dire que la résine obtenue selon l'invention ne peut pas se débrancher ou dérétyculer exclusivement par scission de liaisons C-O faisant partie d'enchaînements  $\equiv C-O-N=$  et dont l'atome de carbone appartiendrait à une unité de styrène placée en bout de chaîne du polymère. Ainsi, l'invention concerne également une résine thermoréversible dont les liaisons thermoréversibles sont, au moins pour partie, des liaisons X-O faisant partie d'enchaînements  $\equiv X-O-N=$  lorsque la résine est à l'état branché ou réticulé, X représentant un atome d'une chaîne de polymère, ladite résine ne se débranchant ou dérétyculant pas exclusivement par scission de liaisons C-O faisant partie d'enchaînements  $\equiv C-O-N=$  et dont l'atome de carbone appartient à une unité de styrène placée en bout de chaîne du polymère.

Ainsi, le procédé selon l'invention est également un procédé de fabrication d'une résine thermoréversible par traitement thermique d'un polymère en présence d'un multinitroxyde et le cas échéant d'un initiateur de radicaux libres, ledit initiateur arrachant des protons liés à des atomes situés à l'intérieur des chaînes principales du polymère de façon à greffer à leur place les fonctions nitroxydes du multinitroxyde pour former des liaisons thermoréversibles entre lesdits atomes et les atomes d'oxygène desdites fonctions nitroxydes. L'invention concerne également une résine

thermoréversible dont les liaisons thermoréversibles sont, au moins pour partie, des liaisons X-O faisant partie d'enchaînements  $\equiv\text{X}-\text{O}-\text{N}\equiv$  lorsque la résine est à l'état branché ou réticulé, X représentant un atome d'une chaîne de polymère, les atomes d'oxygène et d'azote desdits enchaînements formant des fonctions nitroxyde lorsque la  
5 résine est à l'état débranché ou déréticulé lesdites fonctions nitroxyde délimitant des cœurs de branchement ou réticulation ne comprenant pas de motif polymérisé du styrène.

Le multinitroxyde utilisé à l'origine forme un cœur de branchement ou réticulation au sein de la résine finale. Ce cœur a de préférence une masse moléculaire moyenne en  
10 nombre inférieure à 5000 g/mole.

L'invention concerne également une résine thermoréversible dont les liaisons thermoréversibles sont, au moins pour partie, des liaisons X-O faisant partie d'enchaînements  $\equiv\text{X}-\text{O}-\text{N}\equiv$  lorsque la résine est à l'état branché ou réticulé, X ayant la signification déjà donnée et représentant un atome inséré à l'intérieur d'une chaîne  
15 principale de polymère. La résine thermoréversible selon l'invention peut ne pas se brancher ou réticuler par la formation de fonctions amide ou ester et d'eau.

L'invention est applicable aux adhésifs thermofusibles. La composition d'adhésif thermofusible (hot melt en anglais) selon l'invention comprend une résine thermoréversible selon l'invention dérivée d'un polymère, ce dernier pouvant être tout  
20 polymère généralement utilisé comme polymère de base dans les adhésifs thermofusibles. La composition d'adhésif thermofusible selon l'invention comprend également généralement au moins une résine tackifiantes, et peut également comprendre au moins une cire, au moins un plastifiant, au moins une charge comme un pigment ( $\text{TiO}_2$  par exemple), au moins un stabilisant.

25 Le polymère (que l'on appelle dans ce qui suit "polymère de base") utilisé dans le cadre de la préparation de la résine thermoréversible entrant dans la composition d'adhésif thermofusible est généralement choisi dans la liste suivante: copolymère de l'éthylène et d'un acrylate, copolymère de l'éthylène et de l'acétate de vinyle, copolymère styrène-isoprène-styrène, copolymère styrène-butadiène-styrène, polyéthylène métallocène.

30 Comme polymère de base, on utilise de préférence un copolymère de l'éthylène et d'un monomère acrylate (comme l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate d'éthyl-2-hexyle) et/ou l'acétate de vinyle. Dans ce cas, la quantité de comonomère acrylate ou acétate de vinyle va généralement de 10 à 45 % en poids.

Généralement, le rapport en poids résine tackifiante/polymère va de 0 à 3.

35 La résine tackifiante peut être d'origine naturelle (dérivé de la colophane) ou d'origine synthétique du type hydrocarbure aliphatique, aromatique ou aromatique/aliphatiques. La résine tackifiante peut être une résine terpénique naturelle ou synthétique.

Le traitement thermique selon l'invention aboutissant au greffage thermoréversible du multinitroxyde peut être appliqué sur le polymère avant l'introduction de ce dernier dans la composition d'adhésif, ou après son mélange avec les autres ingrédients de la composition d'adhésif (résine tackifiante, cire, plastifiant, charge, stabilisant, etc.)

- 5 auquel cas le branchement ou la réticulation se produit "in situ" au cours de la préparation de la composition finale d'adhésif.

Le polymère de base possède généralement un indice de fluidité (DIN 537354) à 190°C sous 2,16 kg compris entre 2 et 10000 g/10 min et de préférence entre 2 et 2000 g/10min.

- 10 L'invention permet la réalisation d'une composition d'adhésif thermofusible "monocomposant", laquelle offre une bonne facilité de mise en œuvre et une température de fluage sous charge élevée comme déterminé par le test SAFT (norme ASTM D4498).

- Le test SAFT est un test mesurant la température maximale supportée par un joint  
15 collé sous une charge statique donnée. On opère de la façon suivante :

dépose de l'adhésif à environ 150°C sur une première éprouvette en carton de dimension 150 x 25 mm puis application immédiate d'une seconde éprouvette identique à la première. La surface de collage ainsi obtenue est de 25 x 25 = 625 mm<sup>2</sup>.

- On laisse refroidir les éprouvettes au minimum 4h en pièce climatisée à 23°C avec  
20 50% d'humidité relative.

- L'assemblage collé est ensuite suspendu verticalement dans une étuve par l'intermédiaire de la première éprouvette, la seconde éprouvette étant chargée avec une masse de 500g puis soumis à une montée en température de 25°C à 200°C à la vitesse de 0,4°C/min. La tenue "SAFT" est la température à laquelle l'assemblage cède  
25 (séparation des éprouvettes l'une de l'autre).

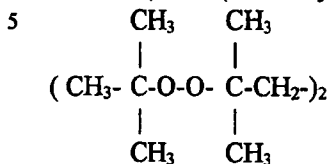
Dans les exemples 1 à 8 qui suivent, les techniques suivantes ont été utilisées:

- Contrainte au seuil (traction à 23°C): norme ISO 178;
- Indice de fluidité ( à 190 °C sous 2.16 kg) : norme ISO 1133H
- 30 - Fluage: norme ISO 899-1:93. Les essais de fluage ont été réalisés à 23°C . Les éprouvettes en forme d'altère ont été découpées dans des plaques compressées des différents polyéthylènes. La forme des éprouvettes est définie dans la norme ISO 527-2:93-1B.Des poids sont suspendus aux éprouvettes et on définit la contrainte nominale par le rapport du poids divisé par la section initiale de l'éprouvette. La  
35 déformation est mesurée à l'aide d'un extensomètre mécanique jusqu'à la rupture. Le temps de rupture est enregistré. Des courbes de rupture en fluage peuvent ainsi être obtenues. On y représente la contrainte nominale en fonction du temps à la rupture en échelle log-log. Cette courbe est en général une droite et peut servir pour effectuer

des extrapolations aux temps longs (par exemple 50 ans), ce qui permet d'évaluer la tenue du matériau au vieillissement.

Dans les exemples qui suivent, on utilise les abréviations suivantes:

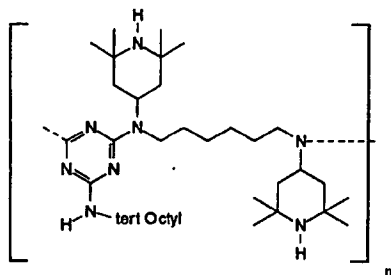
DHBP: 2,5-bis-(tert.-butylperoxy)-2,5-diméthyl-hexane de formule développée:



- 10 Cet initiateur de radicaux libres présente une fonctionnalité  $f_A$  de 4 et une masse molaire de 290.

Dans les exemples 1 à 8, les ingrédients suivant ont été utilisés:

- Polyéthylène métallocène de marque "engage 8200" de la société DOW;
- Polyéthylène haute densité (PEHD) 2070 ML60 de la société ASPELL;
- 15 -Polyéthylène haute densité (PEHD) 2004 TN52 de la société ASPELL;
- une polyamine de marque CHIMASSORB 944® commercialisé par la société CIBA et répondant à la formule



- avec n allant de 2 à 3. Cet amine présente une masse moléculaire moyenne en nombre  
20 d'environ 3000 g / mole.

- Les exemples 9 à 13 illustrent l'application de la présente invention au domaine des adhésifs thermofusibles. Dans tous ces exemples 9 à 13, on utilise comme polymère de base le lotryl 35BA320 qui est un copolymère éthylène-acrylate de butyle à 35 %  
25 d'acrylate de butyle présentant un indice de fluidité à 190 °C sous 2,16 kg de 320 g/10min (selon la norme DIN 537354). Le peroxyde utilisé est le peroxyde de dicumyle commercialisé sous la marque Luperox DC par la société ATOFINA.

#### Exemple 1 : Synthèse d'un multinitroxyde 1

- 30 Dans un réacteur double enveloppe de 4 litres, muni d'une sonde pHmétrique, d'un réfrigérant et de deux ampoules de coulée on dissout 302 g d'une polyamine de marque CHIMASSORB 944® commercialisé par la société CIBA dans trois fois son

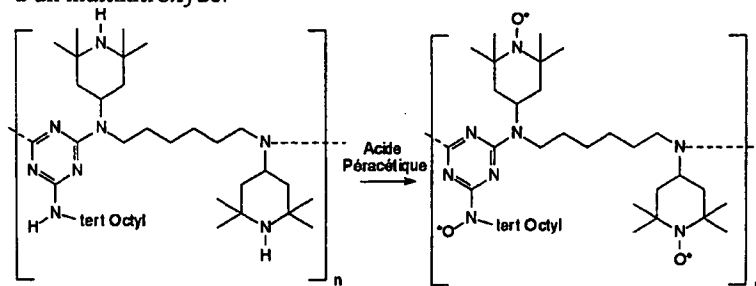
poids de dichlorométhane soit 906 g. Puis on ajoute 100 g d'eau et on maintient une vive agitation.

La température de la solution est portée à 8°C. Le pH initial de la phase aqueuse est de 10,8. Dans une des ampoules de coulée on prépare 661 g d'acide peracétique à 40% (soit 2 équivalents d'oxydant par fonction NH à oxyder). Dans l'autre on prépare une solution de carbonate de potassium à 35% poids. Les deux solutions sont coulées simultanément dans le réacteur de manière à maintenir le pH de la phase aqueuse au dessus de 5,8. L'exothermie de la réaction est entièrement compensée par le fort dégagement de CO<sub>2</sub>.

La phase organique se colore rapidement en rouge foncé. A la fin de la coulée qui dure 1 heure, on laisse le milieu revenir à température ambiante tout en maintenant le pH vers 5,8. Puis on fait remonter le pH à 10 pour éliminer les dernières traces d'acide peracétique non réagi.

La phase organique est récupérée par décantation et la phase aqueuse est lavée avec 400 g de dichlorométhane de manière à extraire les dernières traces de chimassorb oxydé. Les phases organiques sont rassemblées et le solvant est évaporé sous pression réduite. Le polymère rouge obtenu est séché dans une étuve sous vide pendant 5 heures. La masse de polymère rouge correspondant au produit d'oxydation du CHIMASSORB 944<sup>®</sup> est de 310 g soit un rendement théorique de 95% molaire.

Le schéma ci-dessous illustre la réaction d'oxydation ci-dessus effectuée et ayant mené à un multinitroxyde:



n allant de 2 à 3. Compte tenu de ce que l'oxydation des fonctions NH liées aux groupements tert-octyl de l'amine initiale est partielle, on estime que chaque molécule multinitroxyde comprend de 4 à 9 fonctions nitroxyde.

**Exemples 2.3 et 4: Réticulation thermoréversible d'un mélange de deux polyéthylène, un polyéthylène haute densité (PEHD) et un polyéthylène métallocène (PE engage 8200)**

Le tableau 1 ci-dessous donne les quantités des différents ingrédients. L'exemple 2 est comparatif et représente simplement le mélange des deux PE sans aucun traitement

particulier excepté que ce mélange est extrudé. L'exemple 3 est comparatif et est une réticulation classique (c'est-à-dire peroxydique et non thermoréversible) des deux polyéthylènes. L'exemple 4 est la réticulation des deux polyéthylènes en présence du multinitroxyde réalisé à l'exemple 1. Le mode opératoire pour ces trois exemples est

5 identique et est décrit ci-après:

Les mélanges sont introduits dans un pot hermétique en verre avec en plus environ 10g d'acétone qui permet, le cas échéant, de dissoudre l'amorceur et le contre radical. Ensuite l'acétone est évaporée pour rendre le mélange homogène sous forme de granulés. Le mélange est agité pendant 20 minutes dans un mélangeur TURBULA®,

10 toujours pour avoir une bonne homogénéité. Les mélanges sont ensuite extrudés avec les conditions suivantes : sur la bi-vis contrarotative HAAKE®, le profil température appliqué est: 170°C – 150°C – 140°C – 135°C avec une vitesse de vis de 100 révolutions par minute. Le jonc, après refroidissement dans l'eau en sortie de filière, est granulé.

15 Pour les caractérisations mécaniques (traction & fluage), des plaques ou des éprouvettes sont réalisées par compression. Pour cela dans un premier temps les granulés sont transformés sur calandre (à 160°C pendant 10 minutes) afin d'obtenir des granulés homogènes. Ensuite, les plaques et/ou éprouvettes sont réalisées par compression à 170°C. Ces plaques et/ou éprouvettes sont alors utilisées pour mesurer

20 les propriétés mécaniques.

L'exemple 3 a été réalisé dans les conditions suivantes:

- $n_A = 0,0034$  mole
- $f_A = 4$
- $n_A \cdot f_A = 0,0136$  mole
- 25 -  $n_{SFR}$  compris entre  $3,4 \cdot 10^{-3}$  et  $5,5 \cdot 10^{-3}$  mole
- $f_{SFR}$  compris entre 4 et 9
- $f_A \cdot n_A / f_{SFR} \cdot n_{SFR}$  compris entre  $1,377 \cdot 10^{-2}$  et  $4,65 \cdot 10^{-2}$ .

Les résultats sont rapportés dans le tableau 1.

Ex. n°	PEHD 2070ML60 (g)	PE engage 8200 (g)	DHBP (g)	Nitroxyde (g)	$f_A \cdot n_A / f_{SFR} \cdot n_{SFR}$	Indice de fluidité (g/10 min)	Contrainte au seuil (traction à 23 °C) (Mpa)
2 (comp)	960	240	0	0		6,84	11,1
3 (comp)	800	200	1	0		0,15	13,8
4	800	200	1	10,33	Entre 0,3 et 1	3,69	13,8

Tableau 1

Le polymère de l'exemple 4 présente les mêmes propriétés mécaniques que celui de l'exemple 3, et de plus il est thermoréversible ce qui lui donne une grande fluidité à chaud (indice de fluidité élevé). Les résines réticulés des exemples 3 (comp) et 4 présentent en moyenne 0,5 à 1 point de réticulation par chaîne de polymère initiale.

- 5 Les essais de fluage ont montré que les matériaux des exemples 3 et 4 présentaient entre eux sensiblement la même tenue au vieillissement et étaient tous deux sensiblement meilleurs de ce point de vue que celui de l'exemple 2.

**Exemples 5,6 et 7: Réticulation thermoréversible d'un mélange de polyéthylène (un PEHD et un PE métallocène dans la proportion 90/10)**

- 10 On procède comme pour les exemples 2,3 et 4, mais avec les compositions indiquées dans le tableau 2 ci-dessous. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 2.

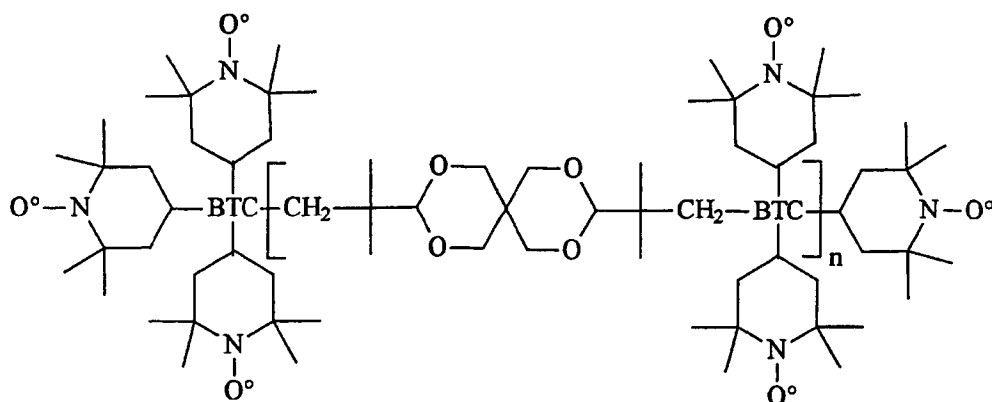
Ex. n°	PEHD 2070ML60 (g)	PE engage 8200 (g)	DHBP (g)	Nitroxyde (g)	$f_A \cdot \Omega_A / f_{SFR} \cdot \Omega_{SFR}$	Indice de fluidité (g/10 min)	Contrainte au seuil (traction à 23 °C) (Mpa)
5 (comp)	900	100	0	0		7,18	21
6 (comp)	900	100	1	0		0,25	22
7	900	100	1	10,33	Entre 0,3 et 1	1,38	22

Tableau 2

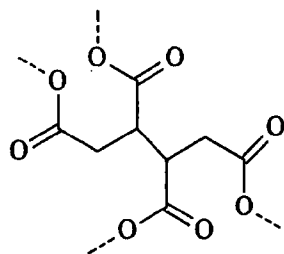
- 15 Le polymère de l'exemple 7 présente les mêmes propriétés mécaniques que celui de l'exemple 6, et de plus il est thermoréversible ce qui lui donne une grande fluidité à chaud (indice de fluidité élevé).

**Exemple 8: Préparation d'un multinitroxyde**

- 20 On se propose de préparer le multinitroxyde de la formule suivante:



dans laquelle BTC est :



5 et n est en moyenne 1,5.

Pour réaliser ce produit, on part de l'ADK STAB LA 68 de la société ASAHI dont la formule correspond à celle du multinitroxyde ci-dessus, sauf que les N-O° sont remplacés par des N-H. La masse moyenne du ADK SATB LA 68 est 1900 g/mole soit  $n = 1,5$ .

- 10 On dilue dans 133 g de dichlorométhane 50g de ADK STAB LA 68TM. Cette solution est coulée goutte à goutte dans un mélange biphasique eau (246g) / dichlorométhane (322g) contenant 75 g d'acide peracétique à 40 % dont le pH a été élevé à 7 au moyen d'une solution de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> à 35% en poids. Au cours de l'addition, le pH est maintenu à cette valeur et la température est fixée à 15°C. Une vive agitation
- 15 mécanique est produite encore 1 heure après la fin de la coulée. Le mélange devient progressivement rouge-orangé. Lorsque tout l'acide peracétique a été consommé, on récupère la phase organique par décantation. Le solvant est évaporé sous pression réduite et l'on obtient une mousse friable que l'on broie pour obtenir une poudre rouge. Le rendement a été de 99 % en mole (57 g de multinitroxyde ont été obtenus).
- 20 La stoechiométrie est calculée comme suit :
- La masse moyenne du ADK SATB LA 68 est 1900 g/mole soit  $n = 1,5$ , et ce produit a donc 7 fonction NH par mole, soit 3,8 millimoles de N-H par gramme. Pour oxyder



quantitativement une fonction N-H il faut en théorie 1,5 équivalent d'acide peracétique. Pour compenser l'autodécomposition de l'acide peracétique on utilise en fait 2 équivalents d'acide par fonction NH. La nature du multinitroxyde est déterminée par sa couleur rouge et par la disparition de l'acide peracétique du milieu réactionnel.

5

**Exemples 9 et 10: Synthèse de copolymères de l'éthylène réticulés avec et sans multinitroxyde**

- Les mélanges (polymère de base, peroxyde et, pour l'exemple 10, multinitroxyde) sont introduits dans un pot hermétique en verre avec en plus environ 10 g d'acétone qui
- 10 permet, le cas échéant, de dissoudre l'amorceur et le multinitroxyde. Ensuite, l'acétone est évaporé pour rendre le mélange homogène. Le mélange est agité pendant 20 minutes dans un mélangeur TURBULA®, toujours pour avoir une bonne homogénéité. Ainsi le mélange de base (granulé ou poudre) à extruder est introduit par la trémie d'alimentation de l'extrudeuse bi-vis contrarotative HAAKE®, puis chauffé et malaxé
- 15 dans le corps de l'extrudeuse pour être récupéré sous forme de jonc en sortie de filière puis granulé. La micro extrudeuse est chauffée électriquement en 4 zones (l'alimentation, le centre, la sortie de l'extrudeuse et la filière) et régulée par une canalisation d'air et d'eau circulant dans un système de double enveloppe. Le profil de température appliqué est: 100-170-140-85°C avec une vitesse de vis de 100
- 20 révolutions par minute.

Exemples	Masse de copolymère (g)	Masse de peroxyde (g)	Masse de multinitroxyde (g)	$SFR \times F_{SFR} / AMO \times F_{AMO}$	Taux de gel <sup>a)</sup> (%)
9 (comparatif)	600	12	0		12,2
10	600	12	11,1	0,5	0

a) déterminé à 145 °C par GPC dans le trichlorobenzène

**Exemples 11 à 13: Préparation d'adhésif thermofusible**

25

- On introduit dans un réacteur muni d'une agitation à ancre et d'une double enveloppe chauffante 66 g de copolymère éthylène/n-Butyl acrylate, 104g de résine Permalyn 6110 (ester de colophane de la société Herculès), 30 g de cire parafint H<sub>2</sub> (société Sasol) et 0.4 g d'Irganox 1010 (antioxydant de formule Tétrakis méthylène[(3.5
- 30 diterbutyl 4 hydroxy) hydrocinnamate-méthane] de la société CIBA). Les proportions des ingrédients sont donc les suivantes:
- 33% en poids de polymère de base (copolymère éthylène/n-Butyl acrylate)

52% en poids de Permalyn 6110

15% en poids de Paraflint H<sub>2</sub>

0,2 % en poids d'Irganox 1010

Les constituants sont fondus et mélangés sous agitation à 170°C pendant 1h. On

- 5 récupère dans les trois exemples un adhésif thermofusible transparent et homogène à 170°C, ayant un point de ramollissement R&B de 109°C et possédant les caractéristiques suivantes :

Référence	Exemple 11 Lotryl branché avec multinitroxyde	Exemple 12 (comparatif)	Exemple 13 (comparatif)
Polymère de base utilisé	Lotryl 35BA320 branché/réticulé de façon thermoréversible selon l'exemple 10	Lotryl 35BA320 branché/réticulé selon l'exemple 9	Lotryl 35BA320
Température SAFT sous 500g	85 °C	66 °C	59 °C
Viscosité brookfield à 170°C (MPas)	1680	2700	1330

- 10 Ces résultats démontrent bien que l'ajout de multinitroxyde permet d'améliorer la cohésion en température de l'adhésif thermofusible. En effet, on obtient bien dans le cas de l'exemple 11 une température SAFT très améliorée tout en ayant une faible viscosité, en comparaison avec les résultats de l'exemple 12.

**REVENDICATIONS**

=====

1. Procédé de fabrication d'une résine thermoréversible par traitement thermique d'un polymère en présence d'un multinitroxyde, ledit traitement arrachant des protons  
5 liés à des atomes des chaînes du polymère de façon à greffer à leur place les fonctions nitroxydes du multinitroxyde pour former des liaisons thermoréversibles entre lesdits atomes et les atomes d'oxygène desdites fonctions nitroxydes.
2. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le multinitroxyde  
10 a une fonctionnalité au moins égale à 3.
3. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le multinitroxyde a une fonctionnalité au moins égale à 4.
- 15 4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le multinitroxyde a une fonctionnalité au plus égale à 50.
5. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le multinitroxyde a une fonctionnalité au plus égale à 15.  
20
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le polymère est un caoutchouc.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le polymère est  
25 un thermoplastique.
8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le polymère présente une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 1000 g/mole à 500 000 g/mole.  
30
9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le polymère présente une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 5000 à 300 000 g/mole.
- 35 10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'un initiateur de radicaux libres est présent, ledit initiateur favorisant l'arrachement de protons des chaînes du polymère.

11. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le nitroxyde et l'initiateur de radicaux libres sont engagés en quantité telle que  $(f_A \cdot n_A / f_{SFR} \cdot n_{SFR})$  soit compris entre 0,001 et 30, si l'on représente par:
- $f_A$  la fonctionnalité de l'initiateur de radicaux libres,
  - 5    -  $n_A$  le nombre de moles d'initiateur de radicaux libres,
  - $f_{SFR}$  la fonctionnalité du nitroxyde,
  - $n_{SFR}$  le nombre de mole de nitroxyde.
- 10    11. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que  $(f_A \cdot n_A / f_{SFR} \cdot n_{SFR})$  est compris entre 0,01 et 10.
12. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que  $(f_A \cdot n_A / f_{SFR} \cdot n_{SFR})$  est compris entre 0,1 et 5.
- 15    13. Procédé selon l'une des revendications 10 à 12, caractérisé en ce que l'initiateur de radicaux libres et le multiniroxyde sont présents chacun à raison de 10 ppm en poids à 20 % en poids du poids de polymère initial à transformer.
- 20    14. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'initiateur de radicaux libres et le multiniroxyde sont présents chacun à raison de 100 ppm à 5 % en poids du poids de polymère initial à transformer.
- 25    15. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le traitement thermique est réalisé à une température allant de 50 à 250 °C.
- 30    16. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le traitement thermique est réalisé en présence de moins de 10 % en poids de solvant par rapport au polymère et à une température allant de 180 à 250 °C.
- 35    17. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le traitement thermique est réalisé en extrudeuse.
18. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que le traitement thermique est réalisé en présence de solvant et à une température allant de 50 à 150 °C.
19. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la réaction lors du traitement thermique est réalisée en l'absence de monomère, ou en présence de moins de 200 ppm de monomère résiduel.

20. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que les atomes des chaînes principales du polymère, lesdits atomes contribuant à la formation des liaisons thermoréversibles, sont des atomes de carbone.
- 5
21. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le multinitroxyde et le cas échéant l'initiateur de radicaux libre sont engagés en quantité suffisante pour que la résine présente en moyenne 0,1 à 5 points de réticulation par chaîne de polymère.
- 10
22. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le multinitroxyde présente une masse moléculaire moyenne en nombre inférieure à 5000 g / mole.
- 15
23. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le polymère est tel que l'arrachement de proton est suivi d'une réticulation.
24. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le polymère est un polymère de l'éthylène.
- 20
25. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le polymère est choisi dans la liste suivante: copolymère de l'éthylène et d'un acrylate, copolymère de l'éthylène et de l'acétate de vinyle, copolymère styrène-isoprène-styrène, copolymère styrène-butadiène-styrène, polyéthylène
- 25
26. Résine thermoréversible dont les liaisons thermoréversibles sont, au moins pour partie, des liaisons X-O faisant partie d'enchaînements  $\equiv X-O-N=$  lorsque la résine est à l'état branché ou réticulé, X représentant un atome d'une chaîne de polymère, ladite résine ne se débranchant ou ne déréticulant pas exclusivement par scission de liaisons C-O faisant partie d'enchaînements  $\equiv C-O-N=$  et dont l'atome de carbone appartient à une unité de styrène placée en bout de chaîne du polymère.
- 30
27. Résine thermoréversible dont les liaisons thermoréversibles sont, au moins pour partie, des liaisons X-O faisant partie d'enchaînements  $\equiv X-O-N=$  lorsque la résine est à l'état branché ou réticulé, X représentant un atome d'une chaîne de polymère, les atomes d'oxygène et d'azote desdits enchaînements formant des
- 35

fonctions nitroxyde lorsque la résine est à l'état débranché ou déréticulé lesdites fonctions nitroxyde délimitant des cœurs de branchement ou réticulation ne comprenant pas de motif polymérisé du styrène.

- 5 28. Résine selon l'une des revendications de résine précédentes, caractérisée en ce que ses liaisons thermoréversibles sont, au moins pour partie, des liaisons X-O faisant partie d'enchaînements  $\equiv\text{X}-\text{O}-\text{N}\equiv$  lorsque la résine est à l'état branché ou réticulé, X représentant un atome d'une chaîne de polymère, les atomes d'oxygène et d'azote desdits enchaînements formant des fonctions nitroxyde lorsque la résine
- 10 est à l'état débranché ou déréticulé, lesdites fonctions nitroxyde délimitant des cœurs de branchement ou réticulation, lesdits cœurs comprenant au moins trois fonctions nitroxydes lorsque la résine est à l'état débranché ou déréticulé.
29. Résine selon la revendication 27 ou 28 caractérisée en ce que les cœurs
- 15 comprennent au moins quatre fonctions nitroxydes lorsque la résine est à l'état débranché ou déréticulé.
30. Résine selon l'une des revendications 27 à 29 caractérisée en ce que les cœurs de branchement ou réticulations présentent une masse moléculaire moyenne en
- 20 nombre inférieure à 5000 g/mole.
31. Résine selon l'une des revendications de résine précédentes, caractérisé en ce que X représente un atome de carbone.
- 25 32. Résine selon l'une des revendications de résine précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente, à l'état réticulé en moyenne 0,1 à 5 points de réticulation thermoréversibles par chaîne de polymère.
33. Résine selon l'une des revendications de résine précédentes caractérisée en ce
- 30 qu'elle ne se branche ou ne réticule pas par la formation de fonctions amide ou ester.
34. Résine selon l'une des revendications de résine précédentes caractérisée en ce que le polymère est thermoplastique.
- 35 35. Résine selon l'une des revendications de résine précédentes caractérisée en ce que le polymère est un polymère de l'éthylène.

36. Résine selon l'une des revendications 26 à 34, caractérisée en ce que le polymère est un polymère d'un (méth)acrylate.
37. Adhésif thermofusible comprenant une résine de l'une des revendications 26 à 33.
- 5
38. Adhésif thermofusible de la revendication précédente, caractérisé en ce que le polymère est choisi dans la liste suivante: copolymère de l'éthylène et d'un acrylate, copolymère de l'éthylène et de l'acétate de vinyle, copolymère styrène-isoprène-styrène, copolymère styrène-butadiène-styrène, polyéthylène
- 10 métallocène.
39. Adhésif thermofusible de la revendication précédente, caractérisé en ce que le polymère est un copolymère de l'éthylène et d'un acrylate choisi dans la liste suivante: acrylate de méthyle, acrylate d'éthyle, acrylate de butyle, acrylate d'éthyl-
- 15 2-hexyle.
40. Procédé de transformation des résines de l'une des revendications de résine précédentes par injection.
- 20 41. Procédé de transformation des résines de l'une des revendications de résine précédentes par extrusion.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internatic Application No  
PCT/FR 01/00451

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C08F8/30 C08C19/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08F C08C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

PAJ, WPI Data, EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 903 354 A (ELF ATOCHEM S.A.) 24 March 1999 (1999-03-24) cited in the application page 3, line 45 -page 4, line 13 page 5, line 12 -page 6, line 19; claims 1-28 ---	1-41
Y	EP 0 837 080 A (ELF ATOCHEM S.A.) 22 April 1998 (1998-04-22) page 2, line 56 -page 3, line 35 page 5, line 9 -page 6, line 5 page 6, line 12 - line 14; claims 1-11 ---	1-41
Y	US 5 498 679 A (K. A. MOFFAT) 12 March 1996 (1996-03-12) cited in the application the whole document --- -/--	1-41

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 June 2001

Date of mailing of the international search report

18/06/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Permentier, W



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No
PCT/FR 01/00451

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 97 49737 A (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.) 31 December 1997 (1997-12-31) claims 1-10 ---	1
A	US 5 677 388 A (R. A. KOSTER) 14 October 1997 (1997-10-14) claims 1-7 ---	1
A	A. I. ROLAND: "INVESTIGATION OF THE THERMAL STABILITY OF NITROXIDE CAPPED POLYSTYRENE BY TGA AND PY-GC/MS" DIE ANGEWANDTE MAKROMOLEKULARE CHEMIE, vol. 259, no. 4553, October 1998 (1998-10), pages 69-72, XP000787888 page 69 -page 72 -----	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internatic Application No

PCT/FR 01/00451

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 903354	A	24-03-1999	FR 2768738 A FR 2768739 A CN 1214351 A JP 11147912 A NO 984271 A	26-03-1999 26-03-1999 21-04-1999 02-06-1999 22-03-1999
EP 837080	A	22-04-1998	FR 2754535 A CA 2216987 A CN 1182096 A JP 10130308 A US 5945492 A	17-04-1998 16-04-1998 20-05-1998 19-05-1998 31-08-1999
US 5498679	A	12-03-1996	NONE	
WO 9749737	A	31-12-1997	AT 195745 T CA 2258305 A DE 59702245 D EP 0909280 A ES 2151280 T JP 2000512676 T US 6133414 A	15-09-2000 31-12-1997 28-09-2000 21-04-1999 16-12-2000 26-09-2000 17-10-2000
US 5677388	A	14-10-1997	US 5627248 A	06-05-1997

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 01/00451

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 C08F8/30 C08C19/22

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08F C08C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

PAJ, WPI Data, EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 0 903 354 A (ELF ATOCHEM S.A.) 24 mars 1999 (1999-03-24) cité dans la demande page 3, ligne 45 -page 4, ligne 13 page 5, ligne 12 -page 6, ligne 19; revendications 1-28 ---	1-41
Y	EP 0 837 080 A (ELF ATOCHEM S.A.) 22 avril 1998 (1998-04-22) page 2, ligne 56 -page 3, ligne 35 page 5, ligne 9 -page 6, ligne 5 page 6, ligne 12 - ligne 14; revendications 1-11 ---	1-41
Y	US 5 498 679 A (K. A. MOFFAT) 12 mars 1996 (1996-03-12) cité dans la demande le document en entier ---	1-41
-/--		

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

\*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

\*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

\*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

\*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

\*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

7 juin 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

18/06/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Permentier, W

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No  
PCT/FR 01/00451

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 97 49737 A (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.) 31 décembre 1997 (1997-12-31) revendications 1-10 ---	1
A	US 5 677 388 A (R. A. KOSTER) 14 octobre 1997 (1997-10-14) revendications 1-7 ---	1
A	A. I. ROLAND: "INVESTIGATION OF THE THERMAL STABILITY OF NITROXIDE CAPPED POLYSTYRENE BY TGA AND PY-GC/MS" DIE ANGEWANDTE MAKROMOLEKULARE CHEMIE, vol. 259, no. 4553, octobre 1998 (1998-10), pages 69-72, XP000787888 page 69 -page 72 -----	1

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 01/00451

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 903354	A	24-03-1999	FR 2768738 A	26-03-1999
			FR 2768739 A	26-03-1999
			CN 1214351 A	21-04-1999
			JP 11147912 A	02-06-1999
			NO 984271 A	22-03-1999
EP 837080	A	22-04-1998	FR 2754535 A	17-04-1998
			CA 2216987 A	16-04-1998
			CN 1182096 A	20-05-1998
			JP 10130308 A	19-05-1998
			US 5945492 A	31-08-1999
US 5498679	A	12-03-1996	AUCUN	
WO 9749737	A	31-12-1997	AT 195745 T	15-09-2000
			CA 2258305 A	31-12-1997
			DE 59702245 D	28-09-2000
			EP 0909280 A	21-04-1999
			ES 2151280 T	16-12-2000
			JP 2000512676 T	26-09-2000
			US 6133414 A	17-10-2000
US 5677388	A	14-10-1997	US 5627248 A	06-05-1997